

01887413

CURING OF UNSATURATED POLYESTER

PUB. NO.: 61-101513 [JP 61101513 A]

PUBLISHED: May 20, 1986 (19860520)

INVENTOR(s): AKIYAMA MAMORU  
SHIGEMATSU SADAO

APPLICANT(s): NIPPON SYNTHETIC CHEM IND CO LTD THE [000410] (A Japanese  
Company or Corporation), JP (Japan)

APPL. NO.: 59-225025 [JP 84225025]

FILED: October 24, 1984 (19841024)

ABSTRACT

PURPOSE: To ensure a necessary pot life and enhance the rate of internal  
curing and the rate of surface curing, by curing an unsaturated polyester  
in the presence of a curing catalyst in combination with a sulfinate.

CONSTITUTION: In curing an unsaturated polyester, a sulfinate is used in  
combination with a curing agent. An unsaturated polyester can be obtained  
by condensing a polyhydric alcohol with an unsaturated polybasic acid and,  
at this time, it is preferable to impart air dryability to the polyester by  
using a polyalcohol allyl ether together with the above components. It is  
preferable that this polyalcohol allyl ether is used in an amount of,  
usually, at least 0.3mol per mol of the polybasic acid. The sulfinate  
include sodium salts and ammonium salts of benzeneulfinic acid and  
styrenesulfonic acid and are used in an amount of about 0.05-2wt% based on  
the total.

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A) 昭61-101513

⑬ Int.Cl.

C 08 F 299/04  
C 08 K 5/41  
C 08 L 67/06

識別記号

CAF

序内整理番号

8118-4J  
6681-4J  
8118-4J

⑭ 公開 昭和61年(1986)5月20日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 不飽和ポリエステルの硬化方法

⑯ 特願 昭59-225025

⑰ 出願 昭59(1984)10月24日

⑱ 発明者 秋山 譲 茨木市南安威2-2番5-203

⑲ 発明者 重松 貞夫 尼崎市塚口本町6-3-58

⑳ 出願人 日本合成化学工業株式会社 大阪市北区野崎町9番6号

㉑ 代理人 弁理士 大石 征郎

明細書

1 発明の名称

不飽和ポリエステルの硬化方法

2 特許請求の範囲

1. 不飽和ポリエステルを常法により硬化させるに際し、スルフィン酸塩を共存させることを特徴とする不飽和ポリエステルの硬化方法。

2. スルフィン酸塩の共存量が、全量に対し0.05~2重量%である特許請求の範囲第1項記載の方法。

3. 不飽和ポリエステルが、アリル基含有空乾性不飽和ポリエステルである特許請求の範囲第1項記載の方法。

3 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、不飽和ポリエステル、特にアリル基含有空乾性不飽和ポリエステルを硬化させる方法に関するものである。

従来の技術

多価アルコール、多塩基酸および多価アルコ

ルアリルエーテルを反応させて得られる不飽和ポリエステルまたはその変性物は、空乾性を有し、光沢や肉持ち感が好ましく、しかも美麗な仕上りを与えるため、家具、内装材をはじめ一般木工用塗料の原料樹脂として有用である。

このアリル基含有空乾性不飽和ポリエステルの硬化は、ステレンモノマーなどの架橋性モノマーの存在下、ラジカル重合開始剤と金属石ケンとの組合せ、たとえば、メチルエチルケトンパーオキサイドとオクテン酸コバルト、メチルエチルケトンパーオキサイドとナフテン酸コバルト、クメンハイドロパーオキサイドとナフテン酸コバルトなどによって行っていた。

また、多価アルコールと多塩基酸とを反応させて得られる不飽和ポリエステルも塗料用原料樹脂として有用であるが、この樹脂の硬化は、ステレンモノマーなどの架橋性モノマーの存在下、ラジカル重合開始剤とアミンまたはアミン塩との組合せ、たとえば、ベンゾイルパーオキサイドとジメチルアートルイジン、ベンゾイルパーオキサイ

ドとジメチルアニリンなどによって行われてい  
た。

#### 発明が解決しようとする問題点

しかしながら、これらの硬化触媒によつては、必要な可使時間を確保しようとすると、硬化触媒の使用量を少なくしなければならないため、硬化速度が遅くなつて生産性の低下を招き、一方、硬化速度を上げようとすると、硬化触媒を多量に使用しなければならないため、可使時間が短かくなつて作業性に支障を来すといつう問題があつた。

本発明は、このような問題点を、系に特定の化合物を共存させることにより解決せんとしたものである。

#### 問題点を解決するための手段

本発明は、「不飽和ポリエステルを常法により硬化させるに際し、スルフィン酸塩を共存させることを特徴とする不飽和ポリエステルの硬化方法。」をその要旨とするものであり、これにより、必要な可使時間を確保しながら、内部硬化速度、さら

には表面硬化速度を上げることに成功した。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明における不飽和ポリエステルは、多価アルコールと不飽和多塩基酸とを常法に従つて組合反応させることにより得られるが、この際、これらの成分と共に多価アルコールアリルエーテルを使用して、空乾性を付与することが望ましい。

多価アルコールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ビスフェノールジオキシプロピルエーテル、1,3-ブチレングリコール、2,3-ブチレングリコール、1,6-ヘキサンジオール、2-エチル-1,3-ヘキサンジオール、2,2,4-トリメチル-1,3-ベンタンジオール、ネオペンチルグリコール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトールなどが用いられる。

不飽和多塩基酸としては、無水マレイン酸、マレイン酸、無水イタコン酸、イタコン酸、フマー

ル酸などが用いられる。これらの不飽和多塩基酸と共に、無水フタル酸、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、エンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、ヘット酸、シトラコン酸、アジピン酸、セバシン酸などの飽和多塩基酸を併用することもできる。

多価アルコールアリルエーテルとしては、ペンタエリスリトールトリアリルエーテル、ペンタエリスリトールジアリルエーテル、トリメチロールプロパンジアリルエーテル、トリメチロールプロパンモノアリルエーテル、トリメチロールエタンジアリルエーテル、トリメチロールエタンモノアリルエーテル、グリセリンジアリルエーテル、グリセリンモノアリルエーテル、テトラメチロールシクロヘキサノールジアリルモノクロチルエーテル、ヘキサメチロールメラミンジアリルジクロチルエーテル、ヘキサントリオールジアリルエーテル、ペンタエリスリトールジアリルクロチルエーテル、テトラメチロールシクロヘキサノールトリアリルエーテル、テトラメチロールシクロヘキサ

ノンジアリルエーテル、ヘキサメチロールメラミンテトラアリルエーテルなど分子中に少なくとも1個の水酸基を有するエーテルが用いられる。この成分は、上述のように、得られる不飽和ポリエステルに空乾性を付与するための成分であり、通常、多塩基酸1モルに対して0.1モル以上なからずく0.3モル以上用いることが望ましく、0.1モル未満では空乾性が不足する。上限は反応限界まで可能である。

上記不飽和ポリエステルは、イソシアネート変性、シリコーン変性、ウレタン変性などの変性を行つたものでもよい。すなわち、本発明において硬化に供する不飽和ポリエステルは、変性体を含むものとする。

上記各成分を反応して得られた不飽和ポリエステルは、通常、架橋性モノマーの浴液として实用に供する。

架橋性モノマーとしては、ステレン、ビニルトルエン、モノクロロステレン、 $\alpha$ -メチルステレン、ジアリルフタレート、トリアリルシアヌレ

ト、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、メタクリル酸グリシジル、2-ヒドロキシメタクリレートグリシジルエーテル、酢酸ビニル、塩化ビニル、メチレンビスアクリルアミド、ジビニルベンゼン、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、1,8-ヘキサンジオールジアクリレート、ビニルシクロヘキセンモノオキサイド、桐油、アマニ油、大豆油、麻実油、サフラワー油、やし油など公知の不飽和ポリエステル用の架橋性モノマーが例示できる。

なお、架橋性モノマーと共に、ポリイソシアネットの多価アルコールとのアダクト体を併用することもできる。

硬化触媒としては、

① ラジカル重合開始剤と金属石ケンとの組合せ、

② ラジカル重合開始剤とアミンまたはアミン塩

スルフィン酸塩としては、ベンゼンスルフィン酸、 $\alpha$ -トルエンスルフィン酸、 $\beta$ -ナフタレンスルフィン酸、スチレンスルフィン酸などのスルフィン酸のナトリウム塩、カルシウム塩、ストロンチウム塩、アンモニウム塩、トリエチルアンモニウム塩、N,N-ジメチル- $\alpha$ -トルイジン塩などの塩があげられる。

不飽和ポリエステルの架橋性モノマー溶液に対する重合触媒の使用量は種々変更できるが、ラジカル重合開始剤が0.2~3重量%程度、金属石ケンまたはアミン(塩)が0.1~2重量%程度の範囲から選択することが多い。

そして、不飽和ポリエステルの架橋性モノマー溶液に対するスルフィン酸塩の使用量は、0.05~2重量%程度、好みくは0.2~1.5重量%の範囲から選択する。その使用量が余りに少ないと添加効果が乏しく、一方その使用量が余りに多いと可使時間が極端に短かくなつて、作業性が劣るようになる。

涂料化段階においては、必要に応じ、顔料また

との組合せ、のいずれも採用される。

①、②におけるラジカル重合開始剤としては、メチルエチルケトンパーオキサイド、シクロヘキサンパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、 $\alpha$ -ブチルバーベンゾエートなど、①における金属石ケンとしては、オクテン酸コバルト、ナフテン酸コバルト、オクテン酸マンガン、ナフテン酸マンガンなど、②におけるアミンまたはアミン塩としては、ジメチルアニリン、ジエチルアニリン、ジメチル- $\alpha$ -トルイジン、メチル- $\beta$ -ヒドロキシエチルアニリン、ジ- $\beta$ -ヒドロキシエチル- $\alpha$ -トルイジン、メチルアニリン、メチル- $\alpha$ -トルイジンなどのアミンまたはその塩酸、酢酸、リン酸などの塩が用いられる。

そして、本発明においては、上記硬化触媒を用いるに限り、スルフィン酸塩を共存させることを必須の要件とする。

は充填剤(チタン白、シアニンブルー、クロムイエロー、ウォッチャングレッド、ベンガラ、カーボンブラック、グラファイト、アニリンブラック、マンガンブルー、鉄黒、ウルトラマリンブルー、ハンザレッド、クロームイエロー、クロームグリーン、炭酸カルシウム、カオリン、クレー、タルク、マイカ、アルミナ、アスペスト粉、微粉シリカ、硫酸バリウム、リトポン、石コウ、パーライト、ステアリン酸亜鉛など)、レベリング剤(シリコーン、セルロースアセテートブチレート、界面活性剤など)、希釈剤(酢酸エチル、トルエン、キシレン、メタノール、エタノール、ブタノール、アセトン、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、セロソルブ類、ジアセトン・アルコールなど)、熱可塑性樹脂(ニトロセルロース、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、酢酸ビニル樹脂、アクリル樹脂、ブチル化メラミン、ブチル化尿素など)、緩化防止剤(リン酸、亜リン酸、酒石酸など)、空乾助剤(油脂類、パラフィンワックスなど)等の公知の添加剤を配合すること

とができる。

### 実施例

次に実施例をあげて、本発明の方法をさらに詳細に説明する。以下「%」とあるのは重量%である。

#### 実施例1

攪拌器、ガス導入管および逆流冷却器を備えたフラスコに、無水マレイン酸1.0モル、プロピレングリコール0.5モル、ジエチレングリコール0.25モル、トリエチレングリコール0.25モルおよびトリアリルペタエリスリトール0.2モルを仕込み、さらにキシレン3%およびハイドロキノン(重合禁止剤)0.02%を仕込み(仕込量はいずれも縮合成分全量に対し)、窒素ガスを吹込みながら温度200°Cで5時間縮合反応を行い、ついで減圧下に150°Cで1時間反応を続け、キシレンを除去した。

このようにして得られた酸価20 KOH<sub>mg</sub>/gの空乾性不飽和ポリエステルをステレンモノマーで希釈して、固体分70%、粘度2000cps/20°Cの樹脂液

可使時間 (分/20°C)	35	35
内部硬化速度	.	.
最小硬化時間 - ゲル時間(分)	(87-28) = 39	(90-27) = 63
表面乾燥時間 (時間)	3.0	5.0
放置安定性 (日/80°C)	15	15

注 内部硬化速度は、JIS K-8901に準じて評価した。

放置安定性は、メチルエチルケトンバーオキサイドのみ未添加のものについて測定した。

第1表の結果から、次のことが理解できる。

(イ) スルフィン酸塩を共存させることにより、硬化触媒の使用量が同じであれば、可使時間を短縮することなく硬化時間を著しく短縮することができる。

とした。

この樹脂液100部にステレンモノマー30部を加えてスプレー粘度まで希釈した後、オクテン酸コバルト(日本化学産業株式会社製オクテックスCo. 8%コバルト含有)0.5%、メチルエチルケトンバーオキサイド(日本油脂株式会社製バーメック-N)1.0%およびベンゼンスルフィン酸ナトリウム0.9%を混合してクリヤーな塗料を調製し、木質材にスプレー塗工して、常温で硬化させた。結果を第1表に示す。

#### 比較例1

ベンゼンスルフィン酸ナトリウムの添加を省略したほかは実施例1と同様にして塗料を調製し、木質材にスプレー塗工して、常温で硬化させた。

結果を第1表に合せて示す。

第1表

	実施例1	比較例1

(ロ) スルフィン酸塩を共存させることにより、硬化時間と同じにしようとすれば、硬化触媒の使用量を減少することができ、従って、可使時間を延長できる。

#### 実施例2~3

ベンゼンスルフィン酸ソーダに代えて、ベンゼンスルフィン酸カルシウム(実施例2)、ベンゼンスルフィン酸アンモニウム(実施例3)を用いたほかは、実施例1と同様にして実験を行った。

結果を第2表に示す。

第2表

	実施例2	実施例3
可使時間 (分/20°C)	34	32
内部硬化速度		
最小硬化時間 - ゲル時間(分)	(86-27) = 39	(88-26) = 42

表面乾燥時間 (時間)	3.2	3.5
放置安定性 (日 / 80°C)	14	16

## 実施例 4

攪拌器、ガス導入管および還流冷却器を備えたフラスコに、無水マレイン酸 0.7モル、テトラヒドロ無水フタル酸 0.3モル、プロピレングリコール 0.5モル、ジエチレングリコール 0.25モルおよびトリエチレングリコール 0.5モルを仕込み、さらにキシレン 3% およびハイドロキノン（重合禁止剤）0.02% を仕込み（仕込量はいずれも縮合成分全量に対し）、窒素ガスを吹込みながら温度 200 °C で 5 時間縮合反応を行い、ついで減圧下に 150 °C で 1 時間反応を続け、キシレンを留去した。

このようにして得られた酸価 18 KOHmg/g の不飽和ポリエステルをステレンモノマーで希釈して、固体分 88%、粘度 2100cps/20°C の樹脂液とした。

内部硬化速度		
最小硬化時間 - ゲル時間 (分)	(45 - 18) = 27	(85 - 18) = 48
放置安定性 (日 / 80°C)	7	8

放置安定性は、ベンゾイルパーオキサイドのみ未添加のものについて測定した。

## 発明の効果

本発明の方法により、必要な可使時間を確保しながら、内部硬化速度、さらには表面硬化速度を上げることができる。すなわち、硬化触媒の使用量が従来と同じであれば、可使時間を短縮することなく硬化時間を著しく短縮することができるので、生産性の向上が図られる。また、硬化時間を従来と同じにしようとすれば、硬化触媒の使用量を減少することができ、従って、可使時間を延長できるので、作業性が著しく向上する。

た。

この樹脂液 100部にステレンモノマー 30部を加えてスプレー粘度まで希釈した後、ジメチル-p-トルイジン 0.3%、ベンゾイルパーオキサイド 1.0% および p-トルエンスルフィン酸ナトリウム 0.5% を混合してクリヤーな塗料を調製し、木質材にスプレー塗工して、常温で硬化させた。

結果を第 3 表に示す。

## 比較例 2

p-トルエンスルフィン酸ナトリウムの添加を省略したほかは実施例 4 と同様にして塗料を調製し、木質材にスプレー塗工して、常温で硬化させた。

結果を第 3 表に合せて示す。

## 第 3 表

	実施例 4	比較例 2
可使時間 (分 / 20°C)	25	24